Über den Einfluß konstitutiver Änderungen im Glucose-Molekül auf die Festigkeit der Lactol-Ringe

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Von

Erich Euler
aus Öckinghausen i. Westf.

Tag der Promotion: 30. Juli 1930
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1930

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1930

384

Referenten: Professor Dr. W. Schlenk
Professor Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

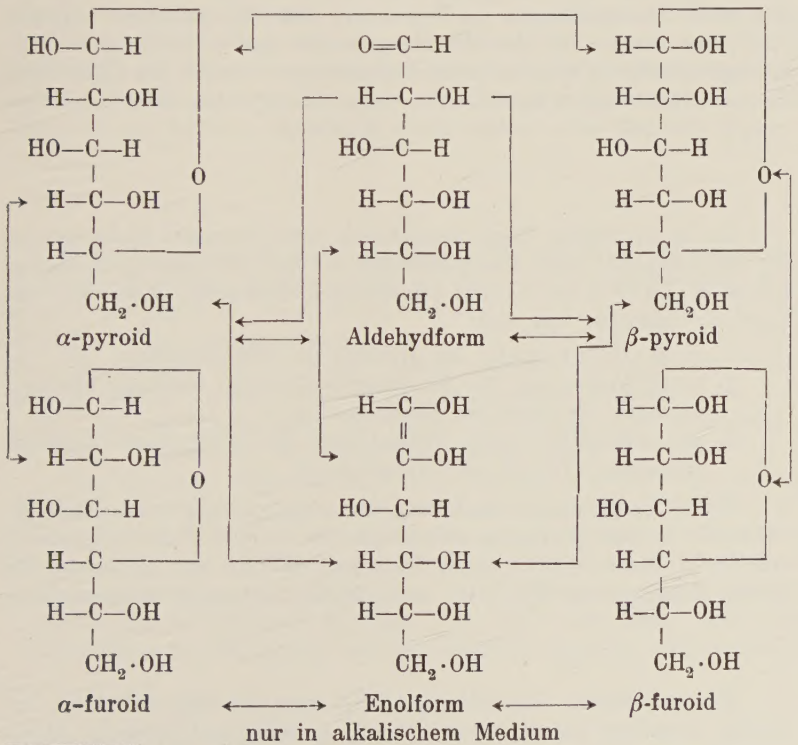
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0202

A. Theoretischer Teil.

1.

Nachdem Howarth und seine Schule[1]) durch den oxydativen Abbau der methylierten α- und β-Methylglucoside ihre pyroide Struktur bewiesen hatte, übertrugen sie dieselbe auch auf die freie α- und β-Glucose. Diese Verallgemeinerung ist jedoch unzulässig, weil die reduzierenden Zucker tautomer reagierende Stoffe sind, die nach mindestens sechs verschiedenen Formen reagieren können, wie das Schema zeigt:



[1]) Charlton, Howarth u. Peat, J. **134**, 89 (1926); Hirst u. Robertson, J. **127**, 358 (1925); Hirst u. Purves, J. **123**, 1352 (1923); Pryde, J. **123**, 1808 (1923).

Aus ihren Reaktionsprodukten kann nicht ohne weiteres auf den Bau der Ausgangsprodukte geschlossen werden. Die Lage ist zwar viel komplizierter aber völlig vergleichbar mit anderen einfacheren gut bekannten Tautomeriefällen, z. B. Acetessigester. Aus der Bildung von α-Alkylacetessigester aus Natracetessigester und Alkylhalogenid kann nicht der Schluß gezogen werden, daß das Natrium am Kohlenstoff steht.

Bei der Glucosidifizierung mit siedender methylalkoholischer Salzsäure bildet bekanntlich das sogenannte γ-Methylglucosid [2]), vorwiegend ein Gemisch von α- und β-Formen furoider Struktur, während sich die α- und β-Methyllactolide der Glucopyranose erst bei 100°, also unter energischeren Bedingungen bilden. Man sollte daher eher eine furoide Struktur für die Glucose in Erwägung ziehen. Da jedoch alle diese Umwandlungen in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen und diese bekanntlich Acetalbindungen mit großer Leichtigkeit aufsprengen, dürfte es sich bei diesen Umsetzungen stets um die Einstellung eines Gleichgewichtes handeln, bei denen je nach den Reaktionsbedingungen die eine oder andere Form überwiegt.

2.

Da es auf diesem Wege aussichtslos erschien, etwas Sicheres über die Ringstruktur der kristallisierten α- und β-Glucose auszusagen, suchte Riiber [3]) auf Grund physikalisch-chemischer Methoden vorwärts zu kommen, und zwar

1. durch Untersuchung der Kinetik der Mutarotation,
2. durch Verfolgung der Brechungsänderungen wäßriger Glucoselösungen während der Mutarotation,
3. und schließlich durch Veränderung des molekularen Lösungsvolumens während der Mutarotation.

Durch Vergleich der dadurch gewonnenen extrapolierten Anfangswerte für α- und β-Glucose mit denen für α- und β-Methylglucosid erhaltenen Werte schloß dieser Forscher, daß α- und β-Glucose die gleiche Ringstruktur wie die α- und β-Methyl-Glucoside haben müßten.

3.

Der von Riiber eingeschlagene Weg kann indessen nur dann eindeutige Resultate liefern, wenn sich die furoiden und pyroiden Modi-

[2]) Emil Fischer, B. **47**, 1980 (1914)).
[3]) B. **57**, 1797 (1924).

fikationen in ihren Konstanten erheblich unterscheiden. Ohle und v. Vargha[4]) haben nun den 5-Methyläther der Glucofuranose dargestellt, an dessen Konstitution auf Grund seiner Bildungsweise nicht zu zweifeln ist, und haben dabei die auffällige Beobachtung gemacht, daß er in seinem physikalisch-chemischen Verhalten der kristallisierten Glucose außerordentlich ähnlich ist. Aus wäßriger Lösung scheidet er sich ebenso wie Glucose in der hochdrehenden α-Form aus. Ihre Schmelzpunkte unterscheiden sich sehr wenig und ihre Anfangsdrehungen sowie Gleichgewichtsdrehungen in wäßriger Lösung liegen außerordentlich nahe beieinander. Da erfahrungsgemäß der Ersatz einer Hydroxylgruppe durch CH_3 im Zuckermolekül keine tiefgreifende Änderung im Verhalten dieser Körper hervorruft, darf man aus diesen Beobachtungen wohl schließen, daß auch zwischen der freien furoiden Glucose und der pyroiden Glucose keine wesentlichen Unterschiede speziell in der Drehung wahrnehmbar sein dürften. Dadurch wird die Grundlage der Rüberschen Schlußfolgerungen ernstlich erschüttert und es bedarf daher der Heranziehung neuen Tatsachenmaterials, um die Glucosefrage definitiv zu klären.

4.

Freudenberg[5]) hatte die Auffassung geäußert, daß den freien Zuckern die gleiche Struktur eigen sei wie ihren Acetonderivaten. Auf Grund der Arbeiten von Freudenberg[6]) und Levene[7]) ist der Diaceton- und Monoaceton-Glucose furoide Struktur zuzuschreiben. Ihre Übertragung auf die freien Zucker involviert aber denselben Fehlschluß, den ich unter 1. für die Methylglucoside dargelegt habe, weil auch hier zur Darstellung der Acetonverbindungen die katalytische Wirkung wasserfreier Mineralsäuren unumgänglich nötig ist.

Um die damit verbundenen Komplikationen auszuschalten, führte Ohle[8]) wasserfreies Kupfersulfat als Katalysator ein und stellte zunächst an mehrwertigen Alkoholen fest, daß auf diesem Wege die Acetonierung stets dann gelingt, wenn die konstitutiven und räumlichen Bedingungen dafür im Molekülbau des Substrates gegeben sind. Anderenfalls versagt diese Methode, und zwar auch dann, wenn die Acetonierung bei Gegenwart von Mineralsäure eintritt. Ohle schließt

---

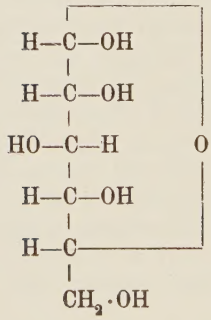
[4]) B. **62**, 2435 (1929).
[5]) B. **59**, 103 (1926).
[6]) B. **56**, 1243 (1923).
[7]) J. Biol. Ch. **54**, 805 (1922).
[8]) Bio. Zs. **131**, 612 (1922); B. **57**, 405 (1924).

aus diesen Beobachtungen, daß in solchen Fällen der Acetonierung eine Veränderung im Molekülbau des Versuchsobjektes durch die Mineralsäure vorhergeht. Nun ist nach dem Kupfersulfatverfahren weder α- noch β-Glucose in die Acetonderivate überführbar. Da die beiden Zucker in diesem Medium äußerst schwer löslich sind, konnte dieser negative Ausgang lediglich den unzulänglichen Versuchsbedingungen zugeschrieben werden, doch wird dieser Einwand behoben durch das Acetonierungsverfahren von H. O. L. Fischer[9]) mit Zinkchlorid. Trotzdem die Glucose hier völlig in Lösung geht, findet keine Acetonierung statt. Sie tritt erst ein, wenn Mineralsäure zugesetzt wird. Man muß daraus folgern, daß sowohl die kristallisierte α- wie β-Glucose in ihrem Aufbau erheblich abweichen von dem Grundkörper der Mono- bzw. Di-Acetonglucose.

5.

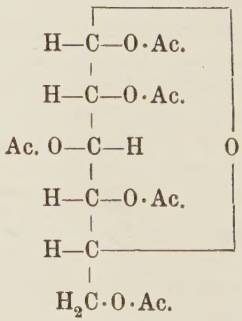
Da aber negative Befunde im allgemeinen eine verminderte Beweiskraft besitzen und speziell in diesem Falle keine eindeutigen Schlußfolgerungen ermöglichten, worauf später noch einmal zurückzukommen sein wird, versuchte Ohle auf einem anderen Wege zum Ziele zu gelangen. Der Gedankengang, der diesen Untersuchungen zugrunde liegt, wird durch folgende Formeln gekennzeichnet:

(I)



β-Glucopyranose.

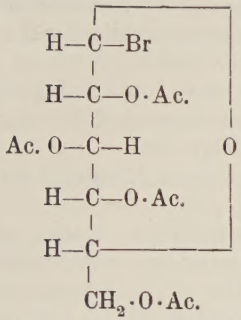
(II)



β-Pentacetat ⟨1.5⟩.

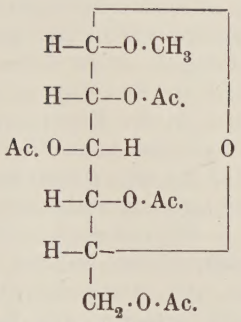
[9]) B. **60**, 485 (1927).

(III)



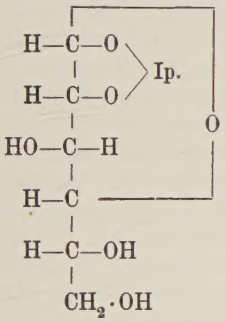
Acetobromglucose ⟨1.5⟩.

(IV)



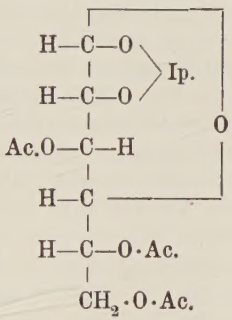
Tetracetyl-β-Methyglucosid ⟨1.5⟩.

(V)



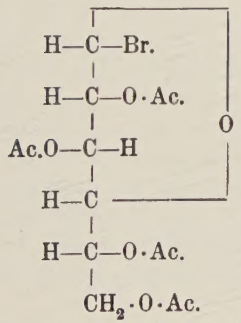
1.2-Aceton-glucose ⟨1.4⟩.

(VI)



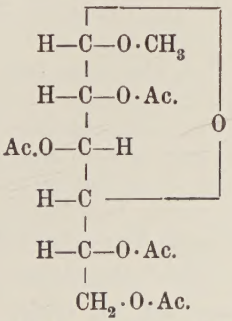
Triacetyl-aceton-glucose ⟨1.4⟩.

(VII)



Aceto-brom-glucose ⟨1.4⟩.

(VIII)



Tetracetyl-β-methylglucosid ⟨1.4⟩.

Ac. = Acetyl. Ip. = Isopropyliden. Br. = Brom.

Waren die auf beiden Wegen gewonnenen Methylglucoside verschieden, so mußte die freie Glucose eine ⟨1.5⟩ Sauerstoffbrücke besitzen. Dieser Schluß war jedoch nur dann berechtigt, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt waren:

1. daß die Acetylierung in Pyridin ohne Umlagerung erfolgt,
2. daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf das Pentacetat keine Umlagerung erfolgt, und
3. daß bei dem Austausch von Brom gegen Methoxyl keine Ringverlagerung stattfindet.

Zu 1. Glucose zeigt in Pyridin Mutarotation. Damit ist dieselbe Variabilität gegeben, wie bei der Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure und Aceton-Schwefelsäure. Bei tiefer Temperatur erfolgt aber die Mutarotation sehr langsam, außerdem ist die Löslichkeit von Glucose in Pyridin sehr gering. Wie Behrend[10]) zeigte, entsteht in der Tat bei der Acetylierung von α-Glucose in Pyridin bei tiefer Temperatur α-Glucose-pentacetat, aus β-Glucose β-Glucose-pentacetat, so daß man in diesem Falle annehmen darf, daß in den Pentacetaten die gleiche Ringstruktur enthalten ist wie in der freien Glucose.

Zu 2. Die größte Gefahr einer Ringverlagerung besteht bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig schon aus dem Grunde, weil dabei eine Konfigurationsänderung am C-Atom 1 stattfindet, wenn man von β-Pentacetat ausgeht. Da in diesem Falle außerdem die Verschiebung einer Acetylgruppe erforderlich ist, wird die Wahrscheinlichkeit einer solchen Isomerisation um so mehr herabgesetzt, als die Bildung von α-Acetobromglucose ⟨1.5⟩ in praktisch quantitativer Ausbeute durchführbar ist. Ferner spricht gegen eine Strukturänderung, daß man aus der Acetobromglucose das β-Pentacetat in fast quantitativer Ausbeute zurückgewinnen kann, trotz Anwendung ziemlich brutaler Verfahren (Bleitetracetat in siedendem Eisessig[11])).

Zu 3. Die Umwandlung der Acetobromglucose in das β-Methylglucosid erfolgt zwar wiederum unter Konfigurationsänderung am C-Atom 1, d. h. also unter intermediärer Öffnung der Sauerstoff-Brücke, aber in völlig neutralen Medien, was eine Verlagerung der Sauerstoff-Brücke und gleichzeitige Acetylwanderung sehr unwahrscheinlich macht.

Eine ganz sichere Aussage über den in den Formeln I—VIII angenommenen Reaktionsverlauf läßt sich natürlich erst dann aussprechen, wenn die zweite Versuchsreihe, ausgehend von Monoacetonglucose, zu einem isomeren Tetracetyl-β-Methylglucosid führen würde. Doch stellte sich, wie Ohle und Spencker[12]) gezeigt haben, heraus, daß schon

[10]) Ann. **331**, 362 (1904).
[11]) Ohle u. Mareček, B. **63**, zur Zeit im Druck.
[12]) B. **59**, 1836 (1926).

die Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Triacetyl-mono-acetonglucose einen sehr komplizierten Verlauf nimmt. Eine kristalline isomere Acetobromglucose konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, geschweige isoliert werden.

6.

Einen ähnlichen Gedankengang verfolgte Schlubach[13]). Ausgehend von der Tribenzoyl-mono-aceton-glucose, die er durch Aceton-Abspaltung in eine undefinierte Tribenzoyl-glucofuranose umwandelte. Durch Benzoylierung gelang ihm die Darstellung zweier Pentabenzoyl-glucosen, die von dem α- und β-Pentabenzoat der kristallinen Glucose verschieden waren. Da aber diese Verbindungen außerordentlich schwer zu entmischende Gemenge geben und außerdem, wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird, die Benzoylgruppe andere Komplikationen mit sich bringt, Benzoylwanderungen usw., so kann man aus der Verschiedenheit der Schlubachschen Benzoate gleichfalls keine sicheren Rückschlüsse ziehen, und zwar um so mehr, als die Überführung in Benzobromglucose und das entsprechende Methylglucosid nicht mehr möglich war. Als besonders erschwerend fällt bei der Benzoylierung der Zucker ins Gewicht, daß bei Anwendung von Benzoylchlorid Pyridinchlorhydrat entsteht, welches im Gegensatz zu Pyridinacetat die Tautomerieerscheinungen stark begünstigt.

7.

Ohle und Mitarbeiter verfolgten daher weiterhin die Umsetzung der acylierten Acetonglucosen, um die Faktoren kennen zu lernen, die für den komplexen Verlauf der Bromwasserstoff-Eisessigreaktion verantwortlich zu machen sind. Dabei stellte sich zunächst heraus, daß immer dann, wenn die Hydroxyl-Gruppe 5 der Monoacetonglucose unbesetzt ist, jedenfalls zum Teil eine Ringerweiterung eintritt, z. B. bei der 6-Benzoyl-, 6-p-Toluolsulfo- und 3-p-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose[14]). Aber auch, wenn sämtliche 3 OH-Gruppen besetzt sind, kann Verlagerung der Sauerstoff-Brücke stattfinden unter gleichzeitiger Acylwanderung z. B. bei 6-p-Toluolsulfo-diacetyl-mono-aceton-glucose. Daneben finden aber auch andere Prozesse satt, die darin bestehen, daß Brom unter Öffnung des Lactol-Ringes an C-Atom 4 eintritt. Es zeigte sich, daß der Eintritt von Brom in 4 zurückgedrängt wird, wenn eine

[13]) B. **60**, 1487 (1927).
[14]) Ohle u. Spencker, B. **59**, 1836 (1926).

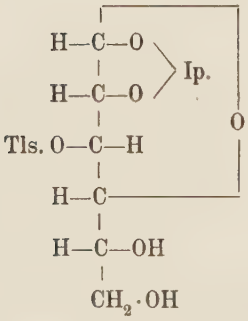
Toluolsulfogruppe in Stellung 3 steht, z. B. bei 3-p-Toluolsulfo-5.6-Diacetyl-, bei 3-p-Toluolsulfo-5.6-dibenzoyl- und 3.5.6-p-Tritoluolsulfo-mono-aceton-glucose. In allen Fällen erhielt man wohl definierte, kristallisierte Glucosyl-1-bromide furoider Struktur[15]). Es war von größter Bedeutung festzustellen, welchen Einfluß eine Toluolsulfogruppe ausübt, wenn sie die OH-Gruppe 5 der Monoacetonglucose besetzt hat.

8.

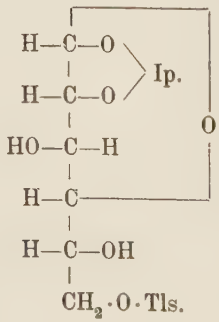
Von Verbindungen mit 5ständiger Toluolsulfogruppe war bisher nur ein einziger Vertreter bekannt, nämlich 5.6-Ditoluolsulfo-mono-aceton-glucose[16]). Diese verhielt sich völlig abweichend von der Tritoluolsulfo-aceton-glucose und lieferte kein faßbares Glucosyl-1-bromid. Eine zweite Verbindung dieser Art ist von Ohle und Dickhäuser[16]) als 6-Benzoyl-5-p-toluolsulfo-mono-aceton-glucose beschrieben worden, ohne daß jedoch die Konstitution derselben eindeutig festgelegt worden war.

Ich legte die Struktur dieser Verbindung durch die Darstellung der drei möglichen Mono-toluolsulfo-dibenzoyl-1.2-aceton-glucosen fest (IV—VI). Waren die drei resultierenden Substanzen verschieden, dann mußte bei einem dieser Produkte die Toluolsulfogruppe in Stellung 5 stehen. Durch die Art des Ausgangsmaterials und den Darstellungsverlauf ließ sich der Körper mit 5ständiger Toluolsulfogruppe ermitteln.

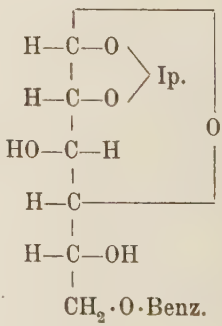
(I)



(II)

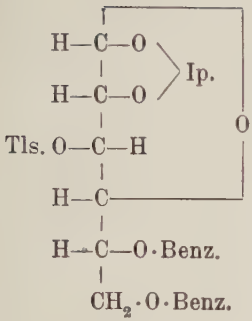


(III)

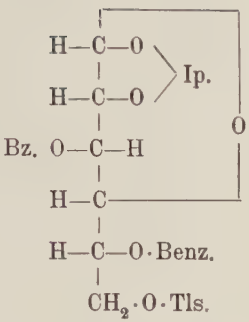


[15]) Ohle, Erlbach u. Vogl, B. **61**, 1870—1885 (1928).
[16]) B. **58**, 2593 (1925).

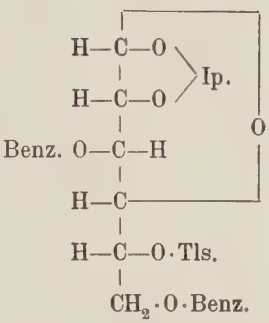
(IV)



(V)



(VI)



Ip. = Isopropyliden. Tls. = p-Toluolsulforest. Benz. = Benzoylrest.

Durch Benzoylierung von 3-p-Toluolsulfo-aceton-glucose (I), deren Konstitution Ohle und Dickhäuser[17]) durch ihre Darstellung aus 3-p-Toluolsulfo-diaceton-glucose bewiesen, erhielten sie 3-p-Toluolsulfo-5.6-dibenzoyl-aceton-glucose (IV) vom Fp. 156°. Die 6-p-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose (II) war von Ohle und v. Vargha[18]) durch Überführung in 6-Amino-glucose sowie in 6-p-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose charakterisiert worden. Sie lieferte ein Dibenzoylderivat vom Fp. 97° (V). Ausgehend von 6-Benzoyl-monoaceton-glucose[19]), erhielt ich 3,6-Dibenzoyl-5-p-Toluolsulfo-aceton-glucose (VI) vom Fp. 143.5—144.5°. Die Mischschmelzpunkte dieser drei Präparate zeigten Depression, ihre optischen Drehungen waren weitgehend verschieden, wie die folgende Tabelle zeigt.

Substanz	Fp. (°)	$[\alpha]_D$ (°)
3-p-Toluolsulfo-5.6-dibenzoyl-aceton-glucose	156	— 68.38
6-p-Toluolsulfo-3.5-dibenzoyl-aceton-glucose	97—100	— 66.42
5-p-Toluolsulfo-3.6-dibenzoyl-aceton-glucose	143.5—144.5	— 24.07

[17]) B. **58**, 2593 (1925).
[18]) B. **61**, 1203 (1928); B. **61**, 1208 (1928).
[19]) Ohle u. Spencker, B. **59**, 1836 (1926).

9.

Nachdem somit die Konstitution der 6-Benzoyl-5-p-toluolsulfo-aceton-glucose sichergestellt war, erschien es verständlich, daß sie sich gegen Bromwasserstoff-Eisessig ähnlich verhielt, wie 5.6-Ditoluolsulfo-aceton-glucose. Es war nun die Frage, ob diese Abweichung darauf zurückzuführen war, ob in Stellung 3 eine freie Hydroxylgruppe vorhanden war, oder ob die 5 ständige Toluolsulfogruppe dafür verantwortlich zu machen war, oder aber eine kombinierte Wirkung der beiden dafür in Frage kam. Zu diesem Zwecke wurde die 3-Acetyl-5.6-p-toluolsulfo- und 3-Acetyl-5-p-toluolsulfo-6-benzoyl-aceton-glucose dargestellt. Es zeigte sich bei dieser Reaktion, daß das Acetylierungsverfahren in Pyridin nicht zu kristallinen Produkten führte. Deshalb kochte ich die acylierten Acetonglucosen direkt mit Acetanhydrid und erhielt auf diesem Wege gut kristallisierte Produkte.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig zeigte sich, daß auch die in 3 acetylierten Verbindungen und ebenso die 3.6-Benzoyl-5-p-toluolsulfo-aceton-glucose sich genau so verhalten wie 5.6-Ditoluolsulfo- und 5-p-Toluolsulfo-6-benzoyl-aceton-glucose. Es scheint also, daß das freie Hydroxyl in 3 nicht allein für den abweichenden Verlauf der Reaktion verantwortlich zu machen ist.

10.

Es war daher wichtig, zu Derivaten zu gelangen, die nur in 5 den Toluolsulforest und sonst keinen schweren Rest enthielten. Da die Verseifung der 5.6-Ditoluolsulfo-aceton-glucose zu 3.6-Anhydro-glucose-Derivaten führt[20]), kommt diese dafür nicht in Frage. Ich versuchte nunmehr aus 5-p-Toluolsulfo-6-benzoyl-aceton-glucose die Benzoylgruppe, die vermutlich lockerer gebunden war als Toluolsulfo, durch milde alkalische Mittel abzuspalten.

Bei der Verseifung nach Zemplén[21]) in Chloroform mit Natriummethylat wurden die Verseifungsresultate durch das Auftreten von Benzoe-Säure- und Toluolsulfosäure-Estern und sogar Acetonspaltprodukten vollständig verdeckt. Mit Alkali waren wegen der rasch auftretenden Braun- und Schwarzfärbung keine definierbaren Produkte faßbar. Natriumcarbonat spaltete sowohl die Benzoyl- wie die Toluolsulfogruppe ab. Monoacetonglucose erhielt ich in keinem Falle zurück. Die Bildung von Anhydro-glucose-Derivaten liegt sehr nahe, wenn man

[20]) Ohle, v. Vargha u. Erlbach, B. **61**, 1211 (1928).
[21]) B. **59**, 1254 (1926).

die 6-Benzoyl-5-p-Toluolsulfo-aceton-glucose mit der 5.6-Ditoluol-aceton-glucose vergleicht, die mit Alkali 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-aceton-glucose gibt. Bei einem Vergleich mit 6-p-Toluolsulfo-aceton-glucose ist bei der alkalischen Verseifung neben der Bildung von 5.6-Anhydro-aceton-glucose eine Epimerisation zur Idose zu erwarten. Mildere Verseifungsmittel, wie Natriumbikarbonat, Magnesiummethylat und Methylmagnesiumjodid wirkten nicht ein.

11.

Nachdem sich dieser Weg als ungangbar erwiesen hatte, griff ich auf 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-aceton-glucose zurück und versuchte zunächst den 3.6-Ring aufzusprengen. Die Aufspaltung des 3.6-Oxyd-Ringes konnte unter einfacher Anlagerung erfolgen, oder gleichzeitig von einer Waldenschen Umkehrung in der 3-Stellung begleitet sein. Im ersten Falle würden acylierte Acetonglucosen, im zweiten Falle Derivate der Allose resultieren. Da Alkalien in erster Linie auf die Toluolsulfogruppe ihre Wirkung äußern und Mineralsäuren Aceton abspalten, konnte ich nur Säure-Anhydride und Chloroide anwenden. Gegen diese Mittel zeigte sich der Oxydring beständig, auch bei der Triacetyl-3.6-anhydro-glucose wirkten diese Agenzien nicht ein.

Wie ich später noch eingehend erörtern werde, gelingt es unter geeigneten Versuchsbedingungen, aus 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-aceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig in guter Ausbeute das kristalline 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-2-acetyl-glucosyl-1-bromid zu gewinnen. Daraus ist ersichtlich, daß bei der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion die 5 ständige Toluolsulfogruppe für sich, nicht für den anormalen Reaktionsverlauf verantwortlich zu machen ist, sondern im Gegenteil, wie aus später zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, eine Stabilisierung des Systems bewirkt, wie die Toluolsulfogruppe in 3. Man muß also daraus schließen, daß der abweichende Reaktionsverlauf bei den oben genannten Verbindungen auf eine kombinierte Wirkung der Toluolsulfogruppe in 5 und 6 bzw. Toluolsulfogruppe in 5 und Benzoyl in 6 zurückzuführen ist. Dieser Einfluß tritt auch besonders deutlich bei der weiteren Acylierung der 5.6-Ditoluolsulfo-aceton-glucose hervor. Es läßt sich Acetyl einführen, aber nicht Benzoyl- und Toluolsulfogruppe. Auch in der 6-p-Toluolsulfo-3.5-dibenzoyl-aceton-glucose sitzt mindestens eine Benzoylgruppe sehr locker und wird bei der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion herausgesprengt und durch Acetyl ersetzt.

Nachdem die Lage des Ätheroxydringes in der 3.6-Anhydro-glucose von Ohle, v. Vargha und Erlbach[22]) sichergestellt und diese interessante Verbindung auf neuem Wege leichter zugänglich gemacht worden war, konnte ich der Frage nähertreten, in welcher Weise sich diese strukturelle Veränderung der Glukose auf die Stabilität ihrer Lactolringe auswirkt. Aus den früher beschriebenen in Stellung 5 veresterten Derivaten der Monoaceton-3.6-anhydro-glucose (I) stellte ich zunächst durch Abspaltung der Isopropylidengruppe, die hier bereits mit 70%iger Essigsäure bei 100° glatt gelingt, die entsprechenden Abkömmlinge der 3.6-Anhydro-glucofuranose dar. Die 5-Toluolsulfo-(II) und 5-Benzoyl-3.6-anhydro-glucose wurden in einheitlicher, kristallisierter Form erhalten, das Monoacetat dagegen nur als Sirup.

Kann nun bei dieser unter so milden Bedingungen durchgeführten Hydrolyse eine Acylwanderung und Verlagerung der Lactolsauerstoffbrücke stattgefunden haben? Was zunächst die 5-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose anbetrifft, so glaube ich diese Möglichkeit völlig ausschließen zu können. Es ist bisher in der Zuckerchemie kein Fall bekannt geworden, in dem eine Toluolsulfogruppe ihre Haftstelle selbst unter viel energischeren Bedingungen ändert. Sie wird höchstens als Toluolsulfosäure abgespalten. Eine nachträgliche Veresterung mit abgespaltener Toluolsulfosäure könnte aber kaum unter den von mir eingehaltenen Bedingungen in erheblichem Umfange eintreten, so daß auf diesem Umwege wohl nicht eine 98%ige Ausbeute an kristallisierter 5-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose erreichbar wäre. Ich konnte sie weiterhin durch ein gut kristallisiertes Nitrophenylhydrazon und Phenylosazon charakterisieren. Der Zucker kristallisiert aus seiner Benzollösung als α-Form und zeigt Mutarotation, die aber sehr schnell abklingt. Einen sicheren Beweis für das Vorliegen der α-Form lieferte die Acetylierung in Pyridin bei 0°. Hierbei entstand in sehr guter Ausbeute die 1.2-Diacetyl-5-p-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucofuranose (III), welche zum weitaus größten Teil in der α-Modifikation vorlag.

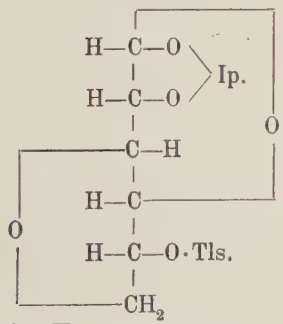
Die Umsetzung dieses Acetats mit Bromwasserstoff-Eisessig verläuft glatt und ohne Farbenerscheinungen. Bei Anwendung der neuen von Ohle und Marečeк[23]) vorgeschlagenen Aufarbeitungsmethode mit Äthyl-magnesium-bromid erhält man in fast quantitativer Ausbeute das 2-Acetyl-5-p-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucosyl-1-bromid-⟨1.4⟩ (IV), welches allerdings nur eine sehr beschränkte Lebensdauuer hat. Es entsteht auch aus dem Acetat bei der Einwirkung von Titan-tetra-bromid

[22]) B. **61**, 1211 (1928).
[23]) B. **63**, zur Zeit im Druck.

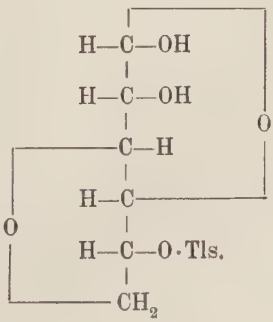
nach Pacsu, doch ist dieses Verfahren hier nicht zu empfehlen, weil das Chloroform die Zersetzung des Bromkörpers katalysiert. Mit Titantetra-chlorid bildet sich die wesentlich stabilere 1-Chlorverbindung.

Durch Umsetzung der 5-p-Toluolsulfo-mono-aceton-3.6-anhydroglucose mit Bromwasserstoff-Eisessig zu dem gleichen Bromkörper zu gelangen, haben bereits Ohle und Spencker[24]) — aber mit negativem Erfolge — versucht. Die Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung blieb zwar auch in diesem Falle hellgelb, aber bei dem üblichen Aufarbeitungsverfahren konnten sie weder einen kristallisierten Bromkörper, noch ein kristallisiertes Glucosid isolieren, trotzdem kein festgebundenes Brom in das Zuckermolekül eingetreten war. Auch in diesem Falle führte das Grignard-Aufarbeitungsverfahren zum Ziele. Die Ausbeuten sind allerdings auf diesem Wege nicht so gut wie bei Anwendung des Acetates, was auf der Gegenwart der bromhaltigen Kondensationsprodukte des Acetons beruht, die die Kristallisation des Bromhydrins erschweren und seine Zersetzung beschleunigen. Anhaltspunkte für die Entstehung eines isomeren 1-Bromkörpers konnte ich nicht feststellen. Der glatte Verlauf dieser Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion ist gleichfalls eine sehr starke Stütze für meine Auffassung, daß in den Reaktionsprodukten wirklich das 2-Acetyl-5-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucosyl-1-bromid ⟨1.4⟩ vorliegt. Weiterhin spricht dafür, daß bei der Umsetzung desselben mit Pyridin und Silbersulfat nach Ohle, Mareček und Bourjau[25]) keine Substanz vom Typus eines 1-Schwefelsäureesters gebildet wurde. Allerdings glückte es mir ebenso wie Ohle und Spencker nicht, den Bromkörper in ein kristallisiertes Glucosid umzuwandeln, was wohl darauf zurückzuführen sein dürfte, daß ein Gemisch von α- und β-Glucosid gebildet wird, wie dies in der furoiden Reihe üblich zu sein scheint.

(I)

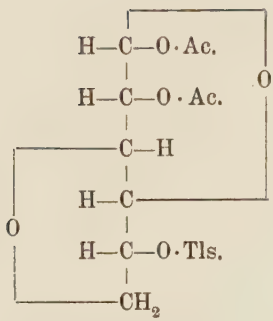


(II)

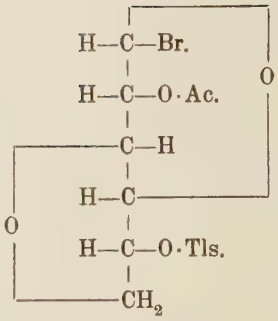


[24]) B. **59**, 1836 (1926).
[25]) B. **62**, 833 (1929).

(III)



(IV)



Ip. = Isopropyliden. Tls. = Toluolsulfo. Ac. = Acetyl.

13.

Dagegen konnte ich mit Hilfe der Bleitetracetat-Reaktion von Ohle und Mareček[26]) den 1-Bromkörper in die 1.2-Diacetyl-5-p-toluolsulfo-3.6-anhydro-β-glucose überführen. Allerdings entstehen auch hier noch erhebliche Mengen des α-Epimeren, von dem sich aber dank der guten Kristallisationsfähigkeit die β-Form leicht abtrennen läßt. Damit war ein Paar von Acylderivaten der 3.6-anhydro-glucose gegeben, welches die Bestimmung des Drehungswertes des C-Atoms 1 (A_{Ac} nach Hudson) gestattete. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, stimmt dieser Wert sehr gut überein mit dem von Hudson für die pyroiden Acetate der Glucose ermittelten[27]).

Tabelle I.

	$[\alpha]_D$	Mol.-Gew.	M_D	A_{Ac}	A_{Ac} nach Hudson	B
α-Form . .	+ 141,9	400,2	+ 56 788	19 058	19 050	37 730
β-Form . .	+ 46,66	400,2	+ 18 673			

Auch der Drehungswert des übrigen Teils des Zuckermoleküls, umfassend die C-Atome 2—6 und entsprechend der Bezeichnung B von Hudson, läßt sich daraus errechnen, so daß zugleich eine Möglichkeit gegeben ist, die Gültigkeit der optischen Superposition bei dem Brom-

[26]) Ohle u. Mareček, B. **63**, zur Zeit im Druck.
[27]) Am. Soc. **37**, 1264 (1915).

und Chlorkörper durch Ermittelung der Werte A_{Br} und A_{Cl} nachzuprüfen. Die Zusammenstellung der Tabelle II läßt deutlich erkennen, daß von einer guten Übereinstimmung der von mir aus den Derivaten der 3.6-Anhydro-glucose und von Hudson aus den Derivaten der Glucose errechneten Werte von A_{Br} und A_{Cl} nicht die Rede sein kann und bestätigt somit die früher ausgesprochene Auffassung [28]), daß dieses Prinzip nur streng erfüllt ist bei Verbindungen gleicher Konstitution. Mit anderen Worten: Die Konstitution des Zuckerteiles B beeinflußt den Drehwert des C-Atoms 1, und umgekehrt übt der Bau der am C-Atom 1 haftenden Substituenten auch einen Einfluß auf den Drehwert des Molekülteiles B aus. Diese konstitutiven Einflüsse können natürlich infolge des komplizierten Molekülbaues der Zuckerverbindungen mitunter äußerst gering sein, und sich durch innere Kompensation gegeneinander aufheben, wie die gute Übereinstimmung des in meinem Falle für A_{Cl} gefundenen Wertes zeigt. Damit wird leider die Hudsonsche quantitative Methode der Konstitutionsbestimmung in der Zuckerchemie stark eingeschränkt.

Tabelle II.

	$[\alpha]_D$	M	M_D	A_{Br}	A_{Br} nach Hudson	A_{Cl}	A_{Cl} nach Hudson
Bromkörper	+ 216,8	421,1	91 294	+ 53 564	+ 59 300	+ 35 250	+ 37 800
Chlorkörper	+ 194	376,7	72 980				

14.

Wie bereits Fischer und Zach gezeigt haben, gibt die 3.6-Anhydro-glucose eine intensive Aldehyd-Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure im Gegensatz zur Glucose selbst. Dasselbe ist in noch stärkerem Maße der Fall bei dem 5-p-Toluolsulfo-Derivat. Da nun Fischer und Zach bei Anhydro-glucose keine Mutarotation beobachten konnten, lag die Annahme nahe, daß sie nicht als Cyclohalbacetal, sondern in der Aldehydmodifikation kristallisierte. Der Umstand, daß sich diese Verbindung bei Anwendung von wasserfreiem Kupfersulfat als Katalysator nicht mit dem Aceton kondensieren läßt, sprach gegen diese Auffassung, noch mehr das optische und chemische Verhalten des 5-p-Toluolsulfo-Derivates. Ich habe daher nochmals versucht, auch bei der freien 3.6-Anhydro-glucose Mutarotation nachzuweisen. In der Tat konnte ich in

[28]) Ohle, Erlbach u. Vogl, B. **61**, 1875 (1928); Ohle u. Spencker, B. **61**, 23 187 (1928); Schlubach, B. **63**, 364.

absolutem Pyridin bei 0° eine deutliche und schnell abfallende Drehungsänderung feststellen und betrachte dies als einen Beweis dafür, daß die kristallisierte Verbindung in einer α-Modifikation einer Cyclohalbacetalform vorliegt. Dies wird bestätigt durch die Ergebnisse der Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin bei — 10°. Dabei entsteht ein zwar sirupöses, aber einheitlich im Hochvakuum destillierendes, sehr stark rechts drehendes Triacetat. Dieses erwies sich nach Siedepunkt und Drehung als identisch mit dem Acetylierungsprodukt der durch Spaltung ihres Acetonderivates erhaltenen sirupösen Monoacetyl-3.6-anhydro-glucose. Allein aus dieser Identität die furoide Konstitution der freien 3.6-Anhydro-glucose zu postulieren, scheint mir aus dem Grunde noch etwas gewagt, weil ich das Monoacetat bisher nicht in kristallisierter Form habe isolieren können. Es ist ja bekannt, daß die Acetylgruppe sehr leicht Verschiebungen im Zuckermolekül erleidet[29]). Allerdings finden derartige Umesterungen nach dem bisherigen Stand meiner Kenntnis nur in alkalischen Medien, aber nicht in 70%iger Essigsäure oder in Pyridin statt, also nicht unter solchen Bedingungen, die in dieser Reaktionsfolge angewendet worden waren. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen einer furoiden Verbindung wird allerdings dadurch noch wesentlich erhöht, daß dieses Triacetat bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig sich ebenso verhält wie die Triacetylmonoaceton-glucose, also eine intensive Farbenreaktion zeigt, viel festgebundenes Brom aufnimmt und keinen kristallisierten Bromkörper liefert. Das sirupöse Reaktionsprodukt ist außerordentlich leicht zersetzlich. Schon nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Auch die Umsetzung mit Titantetrachlorid führt nur zu einem sirupösen, äußerst zersetzlichen l-Chlorkörper. Diese Beobachtungen bestärken mich in der Annahme, daß ich wohl das furoide Acetat in der Hand habe. Daß es zum weitaus größten Teil aus der α-Form besteht, dafür spricht der in Tabelle III wiedergegebene Vergleich der Drehungen der folgenden vier Verbindungen:

Tabelle III.

	$[\alpha]_D$ (°)	Differenz(°)
5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-aceton-glucose	+ 39,3	102,59
5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-1.2-diacetyl-α-glucose . . .	+ 149,89	
5-Acetyl-3.6-anhydro-1.2-aceton-glucose	+ 74,78	103,32
1.2.5-Triacetyl-3.6-anhydro-α-glucose	+ 178,10	

[29]) Vgl. Ohle, Euler u. Lichtenstein, B. **62**, 2885 (1929), sowie Josephson, A. **472**, 217, B. **62**, 1913 (1929).

Man kann wohl kaum annehmen, daß diese gute Übereinstimmung rein zufälliger Natur ist.

15.

Kein so einheitliches Bild geben meine Versuche mit den Benzoylverbindungen. Die Monobenzoyl-3.6-anhydro-glucose kristallisiert im Gegensatz zur 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucofuranose als β-Form. Bei der weiteren Benzoylierung dieser Substanz tritt nun eine Komplikation auf, die eine Entscheidung über ihre Lactolringstruktur und damit über die Stellung der Benzoylgruppe sehr erschwert. Es gelang nämlich nicht das Tribenzoat der 3.6-Anhydro-glucose zu gewinnen, sondern lediglich in recht guter Ausbeute ein Dibenzoat, das gleichfalls zur β-Reihe gehört. Daß die Benzoylgruppe des Monobenzoates für diese Komplikation verantwortlich zu machen ist, folgt jedoch daraus, daß die 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-α-glucofuranose ohne Schwierigkeit in die 5-p-Toluolsulfo-1.2-dibenzoyl-3.6-anhydro-α-glucofuranose übergeht. Dasselbe Dibenzoat entsteht auch bei der Benzoylierung der freien 3.6-Anhydro-glucose, aber in sehr geringer Ausbeute. Das ist zwar nicht verwunderlich, da das Ausgangsmaterial in der α-Form zur Anwendung gelangte.

16.

Immerhin gestattet das bisher vorliegende Material eine wichtige Feststellung über die Konfiguration des C-Atoms 1 in der 3.6-Anhydro-glucofuranose und demgemäß auch in der Glucofuranose selbst. Da die Kohlenstoffatome eines fünfgliedrigen Ringsystems in einer Ebene liegen müssen, bleiben für die relativen Stellungen zweier OH-Gruppen an benachbarten C-Atomen nur zwei Möglichkeiten: die cis- oder trans-Stellung in bezug auf die Ringebene. Die ebene Beschaffenheit des Fünfringes bringt es mit sich, daß in der cis-Stellung die beiden benachbarten OH-Gruppen zusammen mit den sie tragenden Kohlenstoffatomen in einer Ebene liegen müssen. Nach den grundlegenden Versuchen von Boeseken[30]) sind nur solche zyklischen Glycole mit Aceton kondensierbar, in denen die beiden Hydroxyle cis-Stellung einnehmen. Das ist ja auch selbstverständlich, weil dadurch ein neuer Fünfring gebildet wird, dessen Glieder notwendigerweise wiederum in einer Ebene liegen müssen. Im Lactolring der Glucofuranose steht die Konfiguration des C-Atoms 2 fest und damit auch die Stellung der OH-Gruppe 2. Die α- und β-Formen der Glucofuranose unterscheiden sich durch die Konfiguration des C-Atoms 1. Die eine der beiden Modifikationen muß

[30]) B. **55**, 3758 (1923).

also in bezug auf die Stellung der OH-Gruppen 1 und 2 der cis-Form, die andere der trans-Form entsprechen. Die Frage, welche Konfiguration die cis-Form am Kohlenstoff-Atom 1 hat und welche die trans-Form ist bisher nicht eindeutig beantwortet. Wie das Modell veranschaulicht, ist eine direkte Acetonierung der pyroiden Zucker in Stellung 1.2, bei den Ketosen in Stellung 2.3, überhaupt nicht möglich, da die Hydroxyle stets eine ungünstige Konstellation *) für die Acetonierung einnehmen. Will man die Konfiguration des C-Atoms 1 in ihrer Beziehung zum C-Atom 2 festlegen, so kann man sich lediglich auf Versuche mit furoid gebauten Zuckern stützen. Für diesen Zweck standen bisher zwei Verbindungen zur Verfügung: die 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-α-glucofuranose und der 5-Methyläther der α-Glucofuranose. Beide Verbindungen werden von Kupfersulfat und Aceton nicht verändert, trotzdem sie recht gut in Aceton löslich sind. Daraus folgt, daß in diesen α-Formen die beiden OH-Gruppen 1 und 2 die trans-Stellung innehaben müssen. Da in den Pyranosen a priori dieselbe Beziehung zwischen Drehungssinn und Konfiguration der C-Atome 1 bestehen sollte wie bei den Furanosen, weil ja in beiden der gleiche Substitutionstypus am asymmetrischen C-Atom 1 besteht, so muß man auch für die α-Glucopyranose die trans-Stellung annehmen und für die β-Form die cis-Stellung, entgegen der allgemein herrschenden Anschauung, die sich auf die Leitfähigkeitsmessungen von Boeseken[31]) stützt. Die Deutung der Boesekenschen Ergebnisse ist aber heute nicht mehr haltbar, nachdem sich ergeben hat, daß in wäßriger Glucoselösung entweder ein Gemisch der beiden pyroiden Modifikationen oder neben diesen noch die furoiden Modifikationen vorhanden sind. Am Modell läßt sich ohne weiteres zeigen, daß sowohl die α- wie die β-Formen der pyroiden Glucose zur Bildung zyklischer Borsäureester befähigt sind. Diese lassen sich aber nicht in kristallisiertem Zustand abscheiden und noch viel weniger ist ihre Konstitution bekannt. Die Methode von Boeseken gestattet daher keinerlei Aussage über die Konfiguration des C-Atoms 1.

Die einzigen Tatsachen, die zur Zeit gegen die hier wiedergegebene Auffassung sprechen, ist die Bildungsweise und die spezifische Drehung des Lävoglucosans, welches nach meiner Formulierung als ein Derivat der α-Glucose erscheinen müßte. Die Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruchs ist aber nur an Hand neuen Tatsachenmaterials möglich.

---

*) Als Konstellation hat man nach Ohle zu verstehen die gegenseitige räumliche Lage eines bestimmten Atoms oder Atomgruppe zu anderen Atomen bzw. Atomgruppen, die nicht durch Hauptvalenzen an dem gleichen C-Atom gebunden sind.

[31]) B. **46**, 26 112 (1913).

3.6-Dibenzoyl-5-p-toluolsulfo-mono-aceton-glucose.

4 g 6-Benzoyl-5-p-toluolsulfo-mono-aceton-glucose wurden mit 1,6 g Benzoylchlorid und 16 ccm Pyridin 3 Tage bei 36° aufbewahrt. Es wurde mit reichlicher Menge Chloroform aufgenommen, dreimal mit 5%iger Schwefelsäure, einmal mit Wasser, mit Natriumbikarbonat-Lösung und noch einmal mit Wasser geschüttelt und die Chloroformschicht mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Chlorcalcium wurde das Chloroform bei 35—40° im Vakuum abdestilliert.

Diese übliche Aufarbeitungsmethode wurde bei allen Acetylierungen, Benzoylierungen und Toluolsulfurierungen in Pyridin angewandt. Daher beschreibe ich diesen Aufarbeitungsgang nur einmal an dieser Stelle. Für alle diese Versuche verwandte ich wasserfreies, über Ätzkali destilliertes Pyridin.

Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein Sirup, der bei Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff kristallisierte. Der Schmelzpunkt liegt bei 143,5—144,5°, also nur 1,5° über dem des Ausgangsmaterials (142°). Mischschmelzpunkt etwa 120°.

$[\alpha]_D^{20} = -24{,}07°$ (Chloroform; c = 3,432).

0,2145 g Subst.: 0,0896 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{30}O_{10}S$ (582,3). Ber. S 5,51%. Gef. S 5,73%.

3.5-Dibenzoyl-6-p-toluolsulfo-mono-aceton-glucose.

10 g 5-p-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose wurden 30 Std. bei 60° mit 8 g Benzoylchlorid in 20 ccm Pyridin zur Reaktion gebracht. Ich nahm mit Chloroform auf und arbeitete in der üblichen Art auf. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einem Äther-Benzin-Gemisch erhielt ich das Reaktionsprodukt in weißen Nadeln, die bei 97—100° unter Zersetzung schmolzen.

Ausbeute: 5,7 g Reinprodukt.

$[\alpha]_D^{19} = -66{,}42°$ (Chloroform; c = 3,192).

0,1267 g Subst. geben 0,2884 g CO_2, 0,0590 g H_2O.

$C_{30}H_{30}O_{10}S$ (582,3). Ber. C 61,82, H 5,19.
Gef. C 62,08, H 5,21.

Verseifung der 5-p-Toluolsulfo-6-benzoyl-mono-aceton-glucose.

I. Nach Zemplén mit Natriummethylat.

4,78 g der Verbindung wurden in frisch bereitetem wasserfreiem Chloroform gelöst und unter Rühren in eine Lösung von 0,23 g Natrium in absolutem Methylalkohol bei — 20° eingetragen. Die Chloroformschicht wurde mit Wasser ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Chlorcalcium filtrierte ich ab und verdampfte das Chloroform im Vakuum bei 40°. Der zurückbleibende Sirup roch stark nach Benzoesäureestern und Pinakon. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen unterwarf ich den Sirup einer Vakuumdestillation im Wasserdampfstrom und einer nachfolgenden Hochvakuumdestillation bei 50° Badtemperatur und 0,1 mm Druck. Der hinterbleibende, tiefbraun gefärbte Sirup konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Er reduzierte Fehlingsche Lösung direkt. Es gelang nicht, den Sirup zu reacetonieren.

II. Mit Natronlauge.

4,78 g in Äthylalkohol gelöst und 10 ccm n/1 NaOH wurden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbte sich sofort braunschwarz. Es konnte nichts Einheitliches isoliert werden.

III. Mit Kaliumkarbonat.

1 g Ausgangssubstanz wurde in 40 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 0,4 g Kaliumkarbonat in 60 ccm Wasser gekocht. Neben Benzoesäureestern fand ich 0,4 g Kaliumbenzoat und p-toluolsulfosaures Kalium und 0,4 g Ausgangsmaterial vom Fp. 142°.

IV. Mit milderen Verseifungsmitteln.

Ich versuchte Natriumbikarbonat in mäßrigem Äthylalkohol, Magnesiummethylat in absolutem Methylalkohol, Ammoniak in absolutem Benzol und Methylmagnesiumjodid in Äther und Benzol. Diese Verseifungsmittel wirkten nicht ein. Das Ausgangsmaterial erhielt ich fast quantitativ zurück.

3.5-Diacetyl-6-benzoyl-mono-aceton-glucose.

1. 1 g 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose wurde mit 2 ccm Acetanhydrid 30 Min. gekocht, in Eiswasser gegossen und nach dem Erstarren des ausgeschiedenen Öles aus Alkohol umkristallisiert. Fp. 108°.

Nach diesem Verfahren gelingt recht gut die Darstellung von Acetylderivaten der Monoacetonglucose. Die direkte Einwirkung von Acetanhydrid hat vor dem Pyridin-Verfahren allgemein den Vorzug, daß keine anhaftenden Pyridinreste die Kristallisation der Reaktionsprodukte behindern. Von Wichtigkeit ist es bei der direkten Acetylierung, die Kochdauer richtig zu regulieren. Bei zu langem Kochen färbt sich die Lösung braun und das Reaktionsprodukt ist sehr schwer kristallin zu erhalten.

2. 3 g 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose wurden in 15 ccm Pyridin mit 2,1 g (2 Mol + 10% Überschuß) Acetanhydrid zwei Tage bei 36° aufbewahrt, dann mit Chloroform versetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Aus Äthylalkohol kristallisiert das Reaktionsprodukt in langen, weißen Nadeln. Fp. 108°. Mischschmelzpunkt mit dem Produkt nach Methode 1 108°. Ausbeute: 2,5 g (66,3% d. Th.).

$[\alpha]_D^{20} = +7{,}08°$ (Chloroform; c = 2,965).

0,1099 g Subst.: 0,238 g CO_2, 0,0584 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_9$ (408,2). Ber. C 58,80, H 5,93.
Gef. C 59,08, H 5,95.

3-Acetyl-5.6-p-ditoluolsulfo-mono-aceton-glucose.

Ohle und Dickhäuser waren durch Acetylierung von 5.6-p-ditoluolsulfo-mono-aceton-glucose in Pyridin mit Acetanhydrid zu keinem kristallinen Produkt gelangt. Ich behandelte 5.6-p-Ditoluolsulfo-mono-aceton-glucose direkt mit kochendem Acetanhydrid. Beim Ausdehnen der Kochdauer über 10 Minuten trat Dunkelfärbung der Lösung ein. Die beste Ausbeute erhielt ich, wenn 1 g Ausgangssubstanz 5 Minuten mit 2 ccm Acetanhydrid gekocht wurde. Das Gemisch wird in Eiswasser eingegossen. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt entweder gleich kristallin ab, oder es fällt zunächst als Öl aus und wird bei längerem Digerieren mit Eiswasser kristallin. Aus Methylalkohol kristallisiert das Präparat in weißen Nadeln vom Fp. 92° und $[\alpha]_D^{19} = -28{,}76°$ (Chloroform; c = 4,347).

0,0938 g Subst.: 0,1810 g CO_2, 0,0470 g H_2O.

$C_{25}H_{30}O_{11}S_2$ (570,4). Ber. C 52,60, H 5,30.
Gef. C 52,64, H 5,61.

3-Acetyl-5-p-toluolsulfo-6-benzoyl-mono-aceton-glucose.

1. 1 g 6-Benzoyl-5-p-toluolsulfo-mono-aceton-glucose wurde 20 Min. mit 2 ccm Acetanhydrid gekocht. Beim Eingießen in Eiswasser scheidet

sich das Produkt ölig ab. Bei längerem Digerieren mit Eiswasser erstarrt es allmählich und wird aus Alkohol umkristallisiert. Fp. 150°.

2. 3 g desselben Ausgangsproduktes wurden mit 1,1 g Acetanhydrid und 15 ccm Pyridin zwei Tage bei 36° zur Reaktion gebracht. Nach der üblichen Aufarbeitung kristallisierte es beim Animpfen in weißen Nadeln vom Fp. 151°.

Ausbeute: 2,85 g. $[\alpha]_D^{19} = -0{,}98$ (Chloroform; C = 3,069).

0,1124 g Subst. 0,2353 g CO_2, 0,0543 g H_2O.

0,3589 g Subst. 0,1580 g $BaSO_4$.

$C_{25}H_{28}O_{10}S$ (520,3). Ber. C 57,66, H 5,42, S 6,16.
Gef. C 57,11, H 5,40, S 6,05.

3.5-Diacetyl-6-p-toluolsulfo-mono-aceton-glucose.

5 g 6-p-Toluolsulfo-1.2-mono-aceton-glucose wurden mit 15 ccm Acetanhydrid zum Sieden erhitzt, kurz aufgekocht und nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Das Reaktionsprodukt schied sich sirupös ab und wurde mit Äther zur Kristallisation gebracht. Aus Äther oder Methylalkohol kristallisierte es in langen Nadeln vom Fp. 94°.

$[\alpha]_D^{20} = +4{,}69°$ (Chloroform; c = 3,046).

Ausbeute 81% d. Th.

Nach dem Pyridinverfahren war es nicht möglich, die Substanz kristallinisch zu erhalten.

0,1023 g Subst.: 0,1970 g CO_2, 0,0541 g H_2O.

$C_{20}H_{26}O_{10}S$ (458,3). Ber. C 52,37, H 5,72.
Gef. C 52,52, H 5,92.

Umsetzung der Triacyl-Derivate der Monoaceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig.

Je 3 g 3-Acetyl-5.6-p-ditoluolsulfo-mono-aceton-glucose, 6-Benzoyl-3.5-diacetyl-mono-aceton-glucose, 3-Acetyl-5-p-toluolsulfo-6-benzoyl-mono-aceton-glucose, 6-p-Toluolsulfo-3.5-diacetyl-mono-aceton-glucose und 3.6-Dibenzoyl-5-p-toluolsulfo-mono-aceton-glucose wurden mit 15 g Bromwasserstoff-Eisessig 20 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Schon nach kurzer Zeit trat das charakteristische Farbenspiel von Gelb über Rot nach Violett und Blau ein. Die Reaktionsprodukte wurden in Eiswasser eingetropft, der Niederschlag abfiltriert und mit Eiswasser nachgewaschen. Die entstandenen Produkte waren zumeist amorph und färbten sich sehr rasch dunkel. Sämtliche Reaktionsprodukte gaben mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure reichlich Bromsilberniederschlag.

Reaktion mit Aceton und Silberkarbonat.

Da keine einheitlichen, kristallinen Produkte faßbar waren, versetzte ich jedes Produkt mit 3 g Silberkarbonat und 20 ccm Aceton. Nach 20 stündigem Schütteln bei Zimmertemperatur und kurzem Aufkochen wurde vom Rückstande abfiltriert. Die Acetonlösungen gaben mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure keine Fällung von Bromsilber mehr. Nach dem Abdunsten des Acetons versuchte ich den zurückbleibenden Sirup zu kristallisieren, was aber bei allen Produkten mißlang. Die Sirupe aller Ansätze gaben nach 5 Minuten Kochen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat noch große Mengen Bromsilberniederschlag, der von festgebundenem Brom herrührte.

Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf 3.5-Dibenzoyl-6-p-toluolsulfo-mono-aceton-glucose.

3 g Substanz wurden mit 15 g Bromwasserstoff-Eisessig 20 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Farbe vertiefte sich bei der Reaktion nur zu einem leichten Braun. Ich tropfte das Gemisch in Eiswasser ein. Der abgeschiedene Bromkörper wurde abfiltriert und mit Eiswasser ausgewaschen. Mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat gab er Bromsilberniederschlag. Der vorliegende Bromkörper war nicht kristallin zu fassen.

Umsetzung zum Methylglucosid.

Ich versetzte den Bromkörper mit 20 ccm absolutem Methylalkohol und 3 g Silberkarbonat und ließ 20 Stunden auf der Maschine bei Zimmertemperatur schütteln. Nach kurzem Aufkochen filtrierte ich vom Niederschlag ab. Die Methylalkohol-Lösung enthielt kein locker- oder festgebundenes Brom mehr, wie der negative Ausfall der Reaktion mit Silbernitrat und verdünnter, bzw. rauchender Salpetersäure zeigte. Auch war die Lösung frei von Oxykörper, da Fehlingsche Lösung erst nach dem Kochen mit Salzsäure reduziert wurde. Der nach dem Abdunsten des Methylalkohols hinterbleibende Rückstand ist größtenteils kristallin. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol entstehen einheitliche, weiße Nadeln, die bei 120° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen.

$[\alpha]_D^{20} = -46{,}59^0$ (Chloroform; c = 2,94).

0,1096 g Subst.: 0,2250 g CO_2, 0,0467 g H_2O.

Berechnet auf Diacetyl-benzoyl-p-toluolsulfo-methyl-glucosid.

$C_{25}H_{28}O_{11}S$ (536,29). Ber. C 55,93, H 5,26.
Gef. C 55,99, H 4,77.

Neues Darstellungsverfahren für 5.6-p-Ditoluolsulfo-aceton-glucose.

11 g Monoacetonglucose werden in 100 ccm absolutem Äther mit 8 g Pyridin und 19 g p-Toluolsulfochlorid 3 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Es bleibt ein in Äther unlöslicher Bodensatz, der so lange mit Wasser durchgeknetet wird, bis das Wasser keinen Niederschlag mit Silbernitrat gibt. Ein Teil des Bodensatzes löst sich in kaltem Äthylalkohol, es ist 6-p-Toluolsulfo-aceton-glucose. Aus heißem Alkohol kristallisieren 9 g 5.6-p-Di-Toluolsulfo-aceton-glucose. Beim Eindunsten des Alkohols hinterbleiben noch etwa 3 g 3-Toluolsulfo-aceton-glucose.

Ringaufspaltungsversuche an 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-aceton-glucose.

I. 1 g Substanz wurde mit 2 ccm Acetanhydrid 1 Stunde gekocht.

II. 1 g desselben Materials wurde mit 2 ccm Acetanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde gekocht.

III. 1 g Substanz wurde in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 0,6 g (1 Mol) Phosphorpentachlorid 2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Phosphorpentachlorid blieb ungelöst.

IV. Ich zerrieb 1 g Substanz mit 0,6 g Phosphorpentachlorid und erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbade. Es bildete sich eine klare Schmelze.

Die Reaktionsprodukte von Versuch I—IV behandelte ich mit viel Eiswasser. Den Niederschlag filtrierte ich ab. Er kristallisierte aus Äthylalkohol in Nadeln vom Fp. 132°. Mischschmelzpunkt mit Ausgangsmaterial 132°. Das Ausgangsprodukt erhielt ich stets fast quantitativ zurück.

V. 1 g Ausgangsmaterial wurde mit 3 g Benzoesäureanhydrid 10 Minuten auf 250° erhitzt. Auch bei dieser hohen Temperatur trat keine Reaktion ein.

VI. 1 g Substanz kochte ich mit 2 ccm Acetanhydrid und 0,1 g Zinkchlorid. Es trat sofort Schwarzfärbung und später Kohleabscheidung ein.

VII. Je 1 g Substanz wurde im Einschmelzrohr mit 3 ccm Acetanhydrid 1 Stunde bei 150° bzw. 200° im Schießofen aufbewahrt. Es war Zersetzung unter starker Kohleabscheidung eingetreten.

Umsetzung von 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-aceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig.

Der bei dieser Reaktion entstehende Bromkörper ließ sich nach der üblichen Methode durch Eintropfen des Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktionsproduktes in Eiswasser nicht isolieren. Der Bromkörper ist so leicht zersetzlich, daß der im Eiswasser gelöste Bromwasserstoff ihn bereits zersetzt. Um den Bromkörper isolieren zu können, bedurfte es einer Methode, die den überschüssigen Bromwasserstoff momentan unwirksam macht. Diese Bedingung erfüllte die von Ohle und Mareček angegebene Methode, die den überschüssigen Bromwasserstoff durch Grignards Reagenz entfernt.

2,34 g blieben mit 12,2 g Bromwasserstoff-Eisessig über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Der überschüssige Bromwasserstoff wurde mit Äthylmagnesium-bromid entfernt. Der Bromwasserstoff-Eisessig enthielt 33% Bromwasserstoff. Äthylbromid und Magnesium wirkten bei dieser Reaktion zu 60%.

Auf 1,86 g Magnesium ließ ich innerhalb einer Stunde 8,47 g Äthylbromid in 30 ccm Äther (abs.) eintropfen und erwärmte bis alles Magnesium gelöst war. Nach dem Abkühlen der Äthylmagnesiumbromidlösung ließ ich die mit abs. Äther verdünnte Bromwasserstoffeisessiglösung unter starkem Rühren und Kühlung mit Kältemischung in die Äthylmagnesiumbromidlösung eintropfen. Die ätherische Schicht wurde zweimal mit Eiswasser durchgeschüttelt, mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung bei 0° neutralisiert und mit Chlorcalcium eine halbe Stunde getrocknet. Es wurde vom Chlorcalcium abfiltriert und der Äther bei 0° im Vakuum verdampft. Das Reaktionsprodukt hinterblieb im Vakuumkolben kristallinisch, zersetzte sich aber bei Luftzutritt. Beim Behandeln mit abs. Methylalkohol entstanden einheitliche nadelförmige Kristalle vom Fp. 89°, die einige Stunden im Vakuumexsikkator haltbar blieben.

$[\alpha]_D^{18} = +220{,}25$ (Chloroform abs.; c = 2,202).

0,2004 g Subst.: 0,0884 g AgBr.

$C_{15}H_{17}O_7SBr$ (421,13). Ber. Br 18,98.
Gef. Br 18,77.

5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-α-d-glucose.

40 g 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-aceton-glucose wurden mit 400 ccm 70%igem Essig auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 1½ Stunden blieb bei einer Probe in der Kälte alles gelöst. Die Drehung betrug im 1-dm-Rohr + 4,97° und blieb nach einer Stunde bei + 5,02° kon-

stant. Der Essig wurde bei vermindertem Druck und 50° Badtemperatur abdestilliert. Die letzten Reste von Wasser und Essigsäure verdampfte ich im Hochvakuum bei 0,5 mm Druck und 50° Badtemperatur. Im Vakuumkolben blieb ein schwachgelber Sirup zurück, der nach zweitägigem Stehen durchkristallisierte. Ausbeute: 35 g (ca. 98,5% d. Th.).

8 g dieses Präparates wurden aus Benzol umkristallisiert. Der Fp. von 95—96° konnte durch wiederholtes Umkristallisieren auf 100° erhöht werden. Die Umkristallisation war sehr verlustreich, daher wurde nur zur Analyse und Drehung des Präparat vom Fp. 100° verwandt. Die Substanz kristallisierte in weißen, blättchenförmigen Kristallen, die in Pyridin, Chloroform, Aceton, Essigester und in heißem Benzol leicht löslich waren, unlöslich in Wasser und Benzin. In abs. Pyridin, Aceton und Chloroform wurde keine Mutarotation beobachtet.

$[\alpha]_D^{18} = +53{,}10°$ (Pyridin abs.; c = 1,996).

$[\alpha]_D^{18} = 64{,}81°$ (Chloroform abs.; c = 1,435).

$[\alpha]_D^{18} = +56{,}52°$ (Aceton abs.; c = 1,38).

Drehung in abs. Äthylalkohol (c = 4,422) bei 20°. 10 Min. nach dem Auffüllen $[\alpha]_D^{20} = +66{,}71$. Nach 40 Min. war der konstant bleibende Endwert von $[\alpha]_D^{20} = +57{,}89°$ erreicht.

0,1477 g Subst.: 0,1108 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{16}O_7S$ (316,2). Ber. 10,14 S.
Gef. 10,30 S.

p-Nitro-phenyl-hydrazon der 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose.

1 g 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wurde in 10 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 0,6 g (1,1 Mol) p-Nitro-phenyl-hydrazin in 5 ccm 50%iger Essigsäure zur Reaktion gebracht. Nach 2 Stunden fällt beim Zusetzen von Wasser das Hydrazon in filzigen, gelben Nadeln aus und wird aus wäßrigem Äthylalkohol umkristallisiert. Fp. 92—93°. Ausbeute: 84% d. Th. In abs. Pyridin wurde keine Mutarotation beobachtet.

$[\alpha]_D^{19} = -23{,}38°$ (Pyridin; c = 2,994).

0,1040 g Subst.: 8,4 ccm N bei 20° und 761 mm.

$C_{19}H_{21}O_8N_3S$ (451,27). Ber. 9,31% N.
Gef. 9,32% N.

Phenylosazon der 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose.

1,8 g 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wurden in 30 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 2,2 g (3,3 Mol) Phenylhydrazin in 2,5 ccm

50%iger Essigsäure eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei fällt nach 25 Min. das Osazon in gelben, filzigen Nadeln aus. Das Osazon wurde aus Äthylalkohol umkristallisiert. Fp. 157—158°. Ausbeute: 60% d. Th.

$[\alpha]_D^{19} = -177{,}17$ (Pyridin; c = 1,936).

0,1002 g Subst.: 10 ccm N bei 22° und 755 mm.

$C_{25}H_{26}O_5N_4S$ (494,32). Ber. 11,33% N.
Gef. 11,28% N.

Einwirkung von Phenylhydrazin in 40%iger Essigsäure auf 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose.

1 g 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wurde in 5 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 1,2 g Phenylhydrazin in 12 ccm 50%iger Essigsäure $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von weiteren 3 ccm 50%iger Essigsäure schieden sich körnige, gelbe Kristalle ab, die aus viel Äthylalkohol in gelben, filzigen Nadeln kristallisierten. Fp. 165°. Ausbeute 1,05 g.

$[\alpha]_D^{19} = -182{,}01$ (Pyridin abs.; c = 3,362).

In wäßrigem Pyridin (5% H_2O) konnte ich Mutarotation beobachten. Nach 15 Stunden konnte die Mutarotation wegen Dunkelfärbung der Lösung nicht weiterverfolgt werden. Nach 3 Min. $[\alpha]_D^{18} = -141{,}34°$ (Pyridin + 5% H_2O; c = 2,738) nach 15 Std. $[\alpha]_D^{19} = -124{,}54°$.

0,1072 g Subst.: 9,1 ccm N bei 20° und 749 mm.
0,0995 g Subst.: 8,3 ccm N bei 19° und 755 mm.

Ber. auf 5-p-Toluolsulfo-diacetyl-anhydro-glucosazon 9,4% N.
Gef. 9,64% N 9,55% N.

Der Versuch wurde mit 2 g 5-p-Toluol-sulfo-3.6-glucose in 10 ccm Alkohol und 2,4 g Phenylhydrazin in 20 ccm 50%iger Essigsäure wiederholt. Nach $^3/_4$ stündigem Stehen auf dem Wasserbad setzte ich 6 ccm 50%iger Essigsäure zu. Es fielen gelbe, körnige Kristalle aus, die aus Äthylalkohol umkristallisiert wurden. Fp. 165°. Ausbeute: 1,2 g.

1.2-Diacetyl-5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose.

27 g 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wurden bei —10° in ein Gemisch von 75 ccm Pyridin und 19 g Acetanhydrid in kleinen Portionen eingetragen. Ich bewahrte über Nacht bei 0° auf und stellte den Ansatz 2 Tage in den Brutraum. Nach der üblichen Aufarbeitung nahm

ich den Sirup mit Alkohol auf. Über Nacht kristallisierten daraus in weißen Nadeln 18 g vom Fp. 87° und $[\alpha]_D^{18} = +141{,}89°$ (Chloroform abs.; c = 3,538). Bei weiterem Abdunsten des Alkohols kristallisierten 6 g vom Fp. 87° aus und $[\alpha]_D^{20} = +136{,}4°$ (Chloroform; c = 2,44). Aus sehr wenig Alkohol fielen noch 5 g vom Fp. 75—78° aus und $[\alpha]_D^{20} = +87{,}14$ (Chloroform; c = 1,47). Es liegt ein Gemisch von α- und β-Form vor.

0,1170 g Subst.: vom Fp. 87° gaben: 0,2200 g CO_2; 0,0520 g H_2O.
$C_{17}H_{20}O_9S$ (400,23). Ber. C 50,97, H 5,04.
Gef. C 51,28, H 4,97.

1.2-Dibenzoyl-5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose.

Die Benzoylierung erfolgte unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Acetylierung. 2,4 g 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wurden in ein Gemisch von 10 ccm Pyridin und 2,2 g Benzoylchlorid bei —10° eingetragen. Nach der Aufarbeitung resultiert ein Sirup, der beim Aufbewahren mit Methylalkohol durchkristallisiert. Ausbeute an Rohprodukt: 3 g. Die Substanz läßt sich aus Methylalkohol umkristallisieren und scheidet sich in spitzen, weißen Nadeln vom Fp. 128° ab. Die Substanz ist in Benzin, Äthyl- und Methylalkohol schwer löslich. $[\alpha]_D^{18} = +135{,}52°$ (Chloroform; c = 2,804).

0,1000 g Subst.: 0,2267 g CO_2, 0,0434 g H_2O
0,3630 g Subst.: 0,1626 g $BaSO_4$
$C_{27}H_{24}O_9S$ (524,26). Ber. C 61,80, H 4,61, S 6,12.
Gef. C 61,83, H 4,86, S 6,15.

Umsetzungen der 1.2-Diacetyl-5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose.

I. Mit Bromwasserstoff-Eisessig.

2 g blieben mit 9,15 g Bromwasserstoff-Eisessig 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Der überschüssige Bromwasserstoff wurde mit 1,42 g Magnesium und 6,4 g Äthylbromid (als Grignard-Reagens angewandt) entfernt. Die Ausführung dieser Operation und die weitere Aufarbeitung wurde genau so gehandhabt wie die der Bromwasserstoff-Eisessigreaktion mit 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-aceton-glucose. Aus Methylalkohol erhielt ich 1 g Bromkörper vom Fp. 89°.

$[\alpha]_D^{20} = +216{,}8°$ (Chloroform; c = 3,552).
0,1598 g Subst.: 0,0720 g AgBr.
$C_{15}H_{17}O_7SBr$ (421,13). Ber. Br 18,98.
Gef. Br 19,17.

II. Mit Titantetrabromid.

Es wurden 3 g Substanz in 40 ccm abs. Chloroform mit 2,8 g Titantetrabromid bei 45° zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser eingerührt. Die Chloroformschicht neutralisierte ich mit Natriumbikarbonatlösung und trocknete mit Chlorcalcium. Es wurde vom Chlorcalcium abfiltriert und das Chloroform im Vakuum bei 35° verdampft. Es hinterblieb ein Sirup, der mit abs. Methylalkohol durchkristallisierte.

Fp. 89°.

0,2081 g Subst.: 0,0913 g AgBr.

$C_{15}H_{17}O_7SBr$ (421,13). Ber. Br 18,98.
Gef. Br 18,67.

III. Mit Titantetrachlorid.

1 g in 15 ccm abs. Chloroform wurde mit 0,48 g Titantetrachlorid 3 Stunden auf 50° unter Feuchtigkeitsausschluß erwärmt. Die Aufarbeitung vollzog sich wie beim Bromkörper. Nach dem Abdampfen des Chloroforms setzten sich weiße Kristalle ab, die aus einem Aceton-Äther-Gemisch als lange weiße, prismatische Kristalle erhalten wurden. Fp. 105°. $[\alpha]_D^{18} = +194{,}05°$ (Chloroform abs.; c = 3,218).

0,2270 g Subst.: 0,0844 g AgCl.

$C_{15}H_{17}O_7ClS$ (376,67). Ber. Cl 9,41.
Gef. Cl 9,20.

IV. Mit methylalkoholischem Ammoniak.

5 g blieben 4 Tage mit 50 ccm methylalkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur in verschlossenem Gefäß stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser kristallisieren 3,5 g eines weißen Produktes aus, welches nach dem Umkristallisieren aus 50 ccm Essigester bei 140° unter Zersetzung schmilzt. Beim Kochen mit Wasser, sowie beim Erwärmen mit Alkali gibt es NH_3 ab. Es reduziert Fehlingsche Lösung und rötet fuchsinschweflige Säure, jedoch nicht so stark wie 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose.

$[\alpha]_D^{18} = +105{,}75$ (Aceton abs.; c = 2,085). Mutarotation wurde nicht beobachtet.

0,1617 g Subst.: 3,2 ccm N.

0,2174 g Subst.: 0,1692 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{31}O_{12}S_2N$ (613,4). Ber. N 2,38, S 10,46.
Gef. N 2,25, S 10,69.

Das Reaktionsprodukt ist Di-(5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-d-glucofuranosyl-1)imid.

Umsetzungen der Brom- bzw. Chlor-Körper.

I. Mit Methylalkohol und Silberkarbonat.

1,4 g Bromkörper wurden in 30 ccm abs. Methylalkohol mit 2,5 g Silberkarbonat 2 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach kurzem Aufkochen wurde das entstandene Bromsilber und das überschüssige Silberkarbonat abfiltriert und mit Methylalkohol nachgewaschen. Das Silberkarbonat wurde durch heiße konz. Salpetersäure vom Bromsilber getrennt. In 1,4 g Bromkörper entsprechen 0,6244 g AgBr einem Mol Brom. Ich fand 0,6039 g AgBr, also ca. 1 Mol locker gebundenes Brom.

Die methylalkoholische Lösung war frei von Brom. Mit verdünnter sowie mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat gekocht, gab eine Probe keine Bromsilberfällung. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols blieb ein brauner Sirup zurück, der in Benzin und Wasser unlöslich war, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Fehlingsche Lösung reduzierte er erst nach dem Kochen mit Salzsäure, er enthielt also keinen Oxykörper. Nach dem Kochen mit Fehlingscher Lösung war er wasserlöslich, was wohl auf eingetretene Verseifung hindeutet. Der Sirup war nicht zur Kristallisation zu bewegen. Mit dem Chlorkörper verlief die Reaktion entsprechend.

II. Mit Aceton und Silberkarbonat.

1,5 g Chlorkörper in 20 ccm feuchtem Aceton wurden mit 1,5 g Silberkarbonat über Nacht bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Acetonlösung wurde vom Niederschlag abfiltriert. Sie enthielt kein Silberchlorid mehr. Nach dem Abdunsten des Acetons hinterblieb ein brauner Sirup, der Fehlingsche Lösung direkt reduzierte. In Benzin und Wasser war er schwer löslich, leicht löslich war er in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Er konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

III. Mit Bleitetracetat zur 5-p-Toluolsulfo-1.2-diacetyl-3.6-anhydro-β-d-glucose.

2 g Bromkörper wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Bleitetracetat versetzt und unter Luftdurchleiten erhitzt, bis die Bromentwicklung nachließ. Das Reaktionsprodukt wird in Eiswasser eingetragen und scheidet sich dabei fest ab. Der feste Rückstand wird mit Äther aufgenommen, mit Wasser und Natriumbikarbonatlösung geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und vom Chlorcalcium abfiltriert. Beim langsamen Verdunsten des Äthers scheiden sich Kristalle ab, die sich aus 80%igem Methylalkohol umkristallisieren lassen. Ausbeute: 0,5 g. Fp. 103°.

$[\alpha]_D^{18} = +46{,}66^0$ (Chloroform; c = 2,422).
0,1365 g Subst.: 0,0817 g $BaSO_4$.
$C_{17}H_{20}O_9S$ (400,23). Ber. S. 8,01.
Gef. S 8,22.

IV. Mit Zinkstaub und Essigsäure.

5 g Bromkörper wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und in eine eisgekühlte Aufschlämmung von 8 g Zinkstaub in 40 ccm 50%iger Essigsäure eingetropft. Nach 2stündigem Rühren bei 0° wurde vom Zinkstaub abfiltriert. Zum Filtrat setzte ich Äther zu und sättigte mit Natriumchloridlösung. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser und mit Natriumkarbonatlösung geschüttelt. Die wäßrige Schicht reduzierte Fehlingsche Lösung nicht, sie enthielt also keinen Zuckerkörper. Der Äther wurde getrocknet und bei 20° im Vakuum abgedampft. Es bleibt ein hellgelber Sirup zurück. Er enthält kein Brom, reduziert Fehlingsche Lösung und entfärbt Brom in essigsaurer Lösung sofort im Licht. 0,5 g Sirup entfärben 2 ccm einer 0,7%igen Bromlösung in Eisessig. Es ist also nur eine geringe Menge eines ungesättigten Körpers im Reaktionsprodukt vorhanden. Es gelang nicht, den Sirup zu kristallisieren.

Beim Abseifen der Toluolsulfo-Gruppe mit Bariumhydroxyd entstanden neben wenig alkohollöslichem Sirup harzige Produkte, die von keinem Lösungsmittel gelöst wurden.

V. Mit Kupfer-Magnesium-Legierung.

4 g Bromkörper wurden in ätherischer Lösung mit 0,7 g Kupfer-Magnesium-Legierung (12,75% Cu) 2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Es trat keine Reaktion ein. Auch nach der Aktivierung der Legierung mit Jod bei 300° und erneutem vierstündigem Kochen war keine Einwirkung auf den Bromkörper eingetreten.

VI. Mit Silbersulfat in Pyridin.

0,5 g Chlorkörper wurden mit 12 ccm Pyridin und 0,25 g Silbersulfat 2 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die braungefärbte Lösung dampfte ich im Hochvakuum bei 35° ein. Der zurückbleibende braune Sirup enthielt keine festgebundene Schwefelsäure. Er war nicht zur Kristallisation zu bewegen.

Reacetonierung der 5-p-Toluolsulfo-3.6-anhydro-α-d-glucose.

1 g dieser Substanz wurde mit 30 ccm abs. Aceton und 3 g wasserfreiem Kupfersulfat 30 Stunden geschüttelt. Das Kupfersulfat blieb

rein weiß. Die Ausgangssubstanz wurde fast quantitativ zurückgewonnen.

Acetylierung der 3.5-Anhydro-mono-aceton-glucose.

9,6 g 3.6-Anhydromonoacetonglucose wurden in 30 ccm Pyridin gelöst und mit 6 g Acetanhydrid 3 Tage bei 36° aufbewahrt. Nach der üblichen Aufarbeitung entstand ein sirupöser Rückstand, der fast in allen Lösungsmitteln spielend leicht löslich war. Bei 110—120° Badtemperatur und 0,3 mm Druck destillierte er ohne Vorlauf. Über Nacht kristallisierte der farblose Sirup in langen weißen Nadeln vom Fp. 31°.

$[\alpha]_D^{20} = +74{,}78°$ (Chloroform; c = 3,022).

Ausbeute: 10 g, ca. 86,3% d. Th.

0,1112 g Subst.: 0,2200 g CO_2, 0,0649 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_6$ (244,1). Ber. C 54,07, H 6,61.
Gef. C 53,96, H 6,53.

Die Acetylierung wurde mit 3 g 3.6-Anhydromonoacetonglucose wiederholt und führte zu den gleichen Ergebnissen.

Ausbeute: 3 g. Fp. 31°.

Durch einen Irrtum gaben Ohle und v. Vargha eine weit niedrigere Drehung an. Offenbar verhinderten anhaftende Verunreinigungen auch die Kristallisation ihres Acetylkörpers.

Verseifung des Acetylkörpers mit NaOH.

Da die Analysenwerte des Acetylderivates mit den Werten des Ausgangsmaterials nahe zusammenliegen, kann durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung keine Entscheidung über die Zusammensetzung des neuen Körpers getroffen werden.

Ich verseifte daher 1 g Aectylderivat mit 45 ccm n/5 NaOH und 30 ccm Alkohol durch zweistündiges Kochen. Nach dem Abdunsten des Alkohlos wurde mit n/5 H_2SO_4 und Phenolphtalein als Indikator zurücktitriert. Es waren 23 ccm n/5 NaOH verbraucht worden. 21,3 ccm entsprechen einem Acetylrest.

Die neutrale Lösung wurde nach der Titration bei 40° Badtemperatur und 12 mm Druck eingedampft. Den Rückstand extrahierte ich mit Essigester. Nach dem Verdunsten des Essigesters wurde der Rückstand im Hochvakuum bei 120° Badtemperatur und 0,3 mm Druck destilliert. Das Destillat erstarrte in weißen Nadeln vom Fp. 55°.

$[\alpha]_D^{20} = +30{,}5°$ (Chloroform; c = 2,844).

Das Verseifungsprodukt ist also 3.6-Anhydromonoacetonglucose.

Acetonabspaltung aus 5-Acetyl-3.6-anhydro-mono-aceton-glucose.

7 g dieser Verbindung wurden mit 105 ccm 70%igem Essig 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Anfangsdrehung lag bei $+7{,}12^0$ (1 dm-Rohr), nach 2 Stunden blieb die Drehung bei $+7{,}9^0$ konstant. Den Essig destillierte ich bei 25^0 und 1—2 mm Druck ab. Der sirupöse Rückstand wurde im Vakuumexsikkator über Ätzkali aufbewahrt. Der Sirup kristallisierte nicht, er war wasserlöslich und reduzierte Fehlingsche Lösung direkt.

$[\alpha]_D^{19} = +91{,}18^0$ (Chloroform abs.; c = 2,994).

1.2.5-Triacetyl-3.6-anhydro-d-glucose.

5 g 5-Acetyl-3.6-anhydro-glucose gab ich bei -10^0 in kleinen Portionen zu einem Gemisch von 25 ccm Pyridin und 7 g Acetanhydrid. Es wurde 24 Stunden bei 0^0 und zum Schluß 48 Stunden bei 36^0 aufbewahrt. Nach Zusatz von Chloroform arbeitete ich in der üblichen Weise auf. Ich erhielt einen farblosen Sirup, der ohne Vorlauf im Hochvakuum bei 165^0 Badtemperatur und 0,2 mm Druck destillierte. Ausbeute: 5,5 g.

$[\alpha]_D^{18} = +178{,}93$ (Chloroform; c = 3,806).

0,1459 g Subst.: 0,2685 g CO_2, 0,0730 g H_2O.

$C_{12}O_8H_{16}$ (288,13). Ber. C 49,98, H 5,60.
Gef. C 50,19, H 5,60.

Ein neuer Ansatz von 3 g Ausgangssubstanz in 15 ccm Pyridin und 4 g Acetanhydrid gab 3 g Sirup, der bei 165^0 und 0,2 mm im Hochvakuum destillierte.

$[\alpha]_D^{20} = +178{,}39^0$ (Chloroform; c = 1,222).

Acetylierung von 3.6-Anhydro-d-glucose.

In ein Gemisch von 12 ccm Pyridin und 6,5 g Acetanhydrid trug ich im Laufe von 4 Stunden bei -10^0 3 g Anhydro-glucose vom Fp. 119^0 ein. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank wurde noch 36 Stunden bei 36^0 aufbewahrt. Es wurde Chloroform zugesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Der zurückbleibende, farblose Sirup ist mit Ausnahme von Benzin in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Da er nicht zur Kristallisation zu bringen ist, wird er im Hochvakuum bei 165^0 Badtemperatur und 0,2 mm Druck destilliert. Ausbeute 3,5 g.

$[\alpha]_D^{18} = +178{,}63^0$ (Chloroform; c = 2,284).

0,1493 g Subst.: 0,2732 g CO_2, 0,0725 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_8$ (288,13). Ber. 49,98 C, H 5,60.
Gef. 49,91 C, H 5,43.

Die Reaktion wurde mit 4 g Substanz in 15 ccm Pyridin und 8 g Acetanhydrid wiederholt. Der Versuch führte zu den gleichen Ergebnissen. Ausbeute 4,5 g.

$[\alpha]_D^{20} = +178{,}10^0$ (Chloroform; c = 2,156).

Umsetzungen der Triacetyl-3.6-anhydro-glucose.

I. Mit Titantetrachlorid.

2,8 g wurden mit 1,9 g Titantetrachlorid in 30 ccm abs. Chloroform 3 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß auf 45° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung resultiert ein tiefbraun gefärbter Sirup, der an der Luft Chlorwasserstoff abgibt.

II. Mit Bromwasserstoff-Eisessig.

2,88 g der Acetylverbindung wurden bei Zimmertemperatur 2 Stunden mit 18,3 g Bromwasserstoff-Eisessig aufbewahrt. Der überschüssige Bromwasserstoff wurde, wie bei den früheren Bromwasserstoff-Eisessigansätzen mit Grignard-Reagens entfernt. Nach der üblichen Aufarbeitung bleibt ein brauner Sirup zurück, der an feuchter Luft raucht, also Bromwasserstoff abgibt. Der Sirup wurde sofort mit abs. Methylalkohol und 2,5 g Silberkarbonat versetzt und 2 Stunden gekocht. Das locker gebundene Brom ist im Niederschlag als Bromsilber vorhanden, der Niederschlag wurde im Glasfiltertiegel mit Methylalkohol und Wasser ausgewaschen und durch Behandlung mit heißer konz. Salpetersäure vom Silberkarbonat getrennt.

Ich fand 0,3225 g AgBr. Dieses entspricht 17,18% Br auf Triacetat berechnet, wenn 100% Brom den Eintritt eines Brom-Atoms in die Molekle angeben. Das Filtrat dampfte ich zur Trockne ein und schloß nach Carius mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat auf. Ich fand 0,0446 g AgBr, wie oben auf Triacetat berechnet, 2,38% fest gebundenes Brom.

III. Ringaufspaltungs-Versuche.

1. 1 g Triacetat kochte ich mit 5 ccm Acetanhydrid und 1 g entwässertem Natriumacetat 3 Stunden. Das Reaktionsprodukt hinterblieb nach dem Digerieren mit Eiswasser als farbloser Sirup, der sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies.

2. 1 g Triacetat blieb mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Ausschütteln mit Eiswasser wurde die Tetrachlorkohlenstoffschicht ver-

dampft und mit Chlorcalcium getrocknet. Es hinterblieb ein Sirup, der unverändertes Ausgangsmaterial war.

Die Sirupe von Versuch 1 und 2 destillierten wie das Ausgangsmaterial bei 0,2 mm Druck und 165° Badtemperatur und zeigten eine Drehung von $[\alpha]_D^{18} = +178°$.

5-Benzoyl-3.6-anhydro-glucose aus 5-Benzoyl-3.6-anhydro-aceton-glucose.

Bei der Darstellung der 5-Benzoyl-3.6-anhydro-aceton-glucose nach Ohle und v. Vargha durch Benzoylierung von 3.6-Anhydro-aceton-glucose in Pyridin ist es erforderlich, Überschuß an Benzoylchlorid zu vermeiden. Überschuß an Benzoylchlorid verursacht Rotfärbung und setzt die Ausbeute beträchtlich herab.

1,3 g 5-Benzoyl-3.6-anhydro-aceton-glucose vom Fp. 59° erwärmte ich mit 50 ccm 70%iger Essigsäure auf dem Wasserbad. Nach wenigen Minuten trat Lösung ein. Nach 1½ Stunden blieb die Drehung konstant bei 1,5° im 1 dm-Rohr. Den Essig destillierte ich bei 50° und 0,2—1 mm Druck ab. Es blieben 1 g weiße Kristalle zurück, die sich aus viel Benzol umkristallisieren ließen. Es waren weiße Nadeln vom Fp. 139°.

Nach 10 Min. $[\alpha]_D^{18} = +62{,}19°$
nach 20 Min. $[\alpha]_D^{18} = +81{,}27°$ (Chloroform; c = 1,415).

Weitere Ablesungen wurden durch die auftretende Trübung unmöglich gemacht. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 95° getrocknet.

4,832 mg Subst.: 10,385 mg CO_2, 2,31 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_6$ (266,11). Ber. C 58,62, H 5,30.
Gef. C 58,62, H 5,35.

Benzoylierung von 5-Benzoyl-3.6-anhydro-glucose.

0,5 g Ausgangssubstanz blieben mit 0,5 g Benzoyl-chlorid (2 Mol) in 5 ccm Pyridin 3 Tage bei 36° stehen. Nach der üblichen Aufarbeiresultierte ein Sirup, der aus einem Benzol-Benzingemisch kristallisierte. Ich erhielt 0,4 g prismatische Kristalle vom Fp. 126°. Nach Umkristallisation aus Toluol zeigten die Kristalle den gleichen Schmelzpunkt.

$[\alpha]_D^{18} = -8{,}78°$ (Chloroform abs.; c = 1,025).

Zur Analyse wurde bei 60° über P_2C_5 im Vakuum getrocknet.

4,832 mg Subst.: 11,555 mg CO_2, 2,16 mg H_2O.
4,74 mg Subst.: 11,37 mg CO_2, 2,08 mg H_2O.

$C_{20}H_{18}O_7$ (370,14). Ber. C 64,84, H 4,90.
Gef. C 65,23, H 5,00.
C 65,36, H 4,91.

Benzoylierung von 3.6-Anhydro-glucose.

0,4 g 3.6-Anhydro-glucose blieben mit 1,1 g Benzoylchlorid (3 Mol) in 5 ccm Pyridin 3 Tage bei 36° stehen. Es wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Es hinterblieb ein Sirup, der aus Benzol-Benzin auskristallisierte in prismatischen Kristallen vom Fp. 128°. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin-Benzol gab das Präparat mit dem Benzoylierungsprodukt von 5-Benzoyl-3.6-anhydro-glucose einen Mischschmelzpunkt von 128°, war also damit identisch.

Lebenslauf.

Ich, Erich Alfred Euler, wurde am 25. Mai 1906 zu Öckinghausen in Westfalen als Sohn des Drechslers Georg Euler geboren und bin evangelisch-lutherischer Konfession. Von 1912 bis 1916 besuchte ich daselbst die Volksschule und von 1916 bis 1918 die Rektoratsschule in Halver. 1918 siedelte ich nach Lüdenscheid über und besuchte dort die Realschule. Die Reifeprüfung bestand ich 1925 an der Oberrealschule zu Hagen in Westfalen. Ab Ostern 1925 studierte ich an der Universität München Chemie und legte im Sommer-Semester 1927 dort das erste Verbandsexamen ab. Im Winter-Semester 1927/28 beendete ich im Chemischen Institut der Berliner Universität mein organisch-chemisches Praktikum. Meine physikalisch-chemische Ausbildung erfuhr ich im Sommer-Halbjahr 1928 in München und legte dort den zweiten Teil meiner Verbandsprüfung ab. Ich hörte und arbeitete bei folgenden Herren Professoren: Bodenstein, Eitel, Fajans, Graetz, O. Hahn, Heß, Hönigschmid, Leuchs, H. Maier, Ohle, Paneth, Paul, Prandtl, Schlenk, Täufel, Wieland und Wien. Seit dem Winter-Semester 1928/29 arbeitete ich im Chemischen Institut der Universität Berlin auf Anregung von Herrn Dr. Ohle an meiner Promotionsarbeit.

Zum Schluß sei mir gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Heinz Ohle herzlichst zu danken für die vielseitigen Anregungen und die Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zuteil werden ließ.